

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019376

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-433017  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

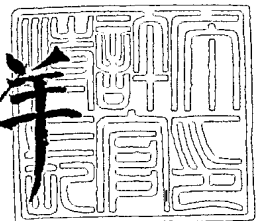
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 3 3 0 1 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 4 3 3 0 1 7 ]

出      願      人  
Applicant(s):            小 川   敏 夫  
                             J F E ミ ネ ラ ル 株 式 会 社  
                             株 式 会 社 富 士 セ ラ ミ ッ ク ス

2 0 0 5 年   3 月   3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KKJ03018  
【提出日】 平成15年12月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 41/09  
C04B 35/46  
C30B 29/32  
H01L 41/187  
H01L 41/22

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県袋井市豊沢 2 2 0 0 番地の 2 静岡県理科大学内  
【氏名】 小川 敏夫

【特許出願人】  
【持分】 50/100  
【識別番号】 502105166  
【氏名又は名称】 小川 敏夫

【特許出願人】  
【持分】 25/100  
【識別番号】 000200301  
【氏名又は名称】 川鉄鉱業株式会社

【特許出願人】  
【持分】 25/100  
【識別番号】 000154196  
【氏名又は名称】 富士セラミックス株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100079175  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小杉 佳男

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094330  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 山田 正紀

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 006840  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9000423  
【包括委任状番号】 9107355

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  固溶体単結晶又は  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  固溶体単結晶から成る単結晶板を厚み方向及び板面内でモノドメイン化して巨大横効果圧電特性を付与した単結晶板をモノドメインのまま金属板に貼り合わせてなることを特徴とする圧電デバイス。

**【請求項 2】**

前記単結晶板と金属板とを繰り返し積層してなることを特徴とする請求項 1 記載の圧電デバイス。

**【請求項 3】**

前記単結晶板は圧電特性値が分極直後の値から経時劣化しない単結晶板であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の圧電デバイス。

**【請求項 4】**

前記圧電デバイスが圧電ユニモルフであって、屈曲振動モードの電気機械結合係数  $k_b$  が 50% 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の圧電デバイス。

**【請求項 5】**

前記圧電デバイスが圧電バイモルフであって、屈曲振動モードの電気機械結合係数  $k_b$  が 60% 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の圧電デバイス。

**【請求項 6】**

モノドメイン単結晶板の 6 面をドメイン壁の移動をピンングする面としたことを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の圧電デバイス。

**【請求項 7】**

単結晶板を貼り合わせる金属板及び接着層をドメイン壁の移動をピンングする部材としたことを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の圧電デバイス。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電デバイスに関し、さらに詳しくは巨大横効果圧電特性を付与した圧電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

本発明者らは、分極方向の縦方向振動モードの電気機械結合係数  $k_{33} \geq 80\%$  で且つ圧電歪定数  $d_{33} \geq 800 \text{ pC/N}$  を持つ圧電単結晶材料において、分極方向に直交する方向の横方向振動モードの電気機械結合係数  $k_{31} \geq 70\%$  で且つ、圧電歪定数  $-d_{31} \geq 1200 \text{ pC/N}$  を持ち、さらに  $k_{31}$  に関する分極方向に直交する方向の横方向振動モードの共振周波数 ( $f_r$ ) と素子の振動方向の長さ ( $L$ ) の積である周波数定数 ( $f_{c31} = f_r \cdot L$ ) の値  $f_{c31} \leq 650 \text{ Hz} \cdot \text{m}$  であることを特徴とする巨大横効果圧電性能をもつドメイン制御圧電単結晶素子及びその製造方法を開発している (例えば、特許文献1 参照。)

【0003】

また、圧電単結晶材料が、下記 (a) 又は (b) であるドメイン制御圧電体単結晶素子も開発している。

【0004】

(a)  $X \cdot \text{Pb} (\text{A}_1, \text{A}_2, \dots, \text{B}_1, \text{B}_2 \dots) \text{O}_3 + (1-X) \text{PbTiO}_3$  ( $0 < X < 1$ ) からなる固溶体であって、 $\text{A}_1, \text{A}_2, \dots$  は  $\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Lu}, \text{In}$  及び  $\text{Sc}$  からなる群から選ばれた1又は複数の元素、 $\text{B}_1, \text{B}_2 \dots$  は  $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$  及び  $\text{W}$  からなる群から選ばれた1又は複数の元素で、 $\text{A}_1, \text{A}_2, \dots$  のイオン価をそれぞれ  $a_1, a_2 \dots$ 、化学式中の構成比を  $Y_1, Y_2 \dots$ 、 $\text{B}_1, \text{B}_2 \dots$  のイオン価をそれぞれ  $b_1, b_2 \dots$ 、化学式中の構成比を  $Z_1, Z_2 \dots$ 、とした時に、化学式  $\text{Pb} (\text{A}_1 Y_1 a_1, \text{A}_2 Y_2 a_2, \dots, \text{B}_1 Z_1 b_1, \text{B}_2 Z_2 b_2 \dots) \text{O}_3$  におけるかっこ内の元素群のイオン価の総和  $W$  が  $W = a_1 \cdot Y_1 + a_2 Y_2 + \dots + b_1 \cdot Z_1 + b_2 Z_2 + \dots = 4 +$  の電荷を満たすものであること。

(b) 上記 (a) に、 $\text{Mn}, \text{Cr}$ 、の1又は2種を  $0.5 \text{ ppm} \sim 1 \text{ 質量\%}$  添加したものであること。

【0005】

一方、聴覚・言語障害者の手首に取り付けられるデータ処理部に接続され、指先に装着される触覚部内に圧電単結晶素子の振動板を設け、この素子に圧電材料の中で最大の電気機械結合係数と、極めて高い圧電定数を付与し、低電圧で大きな変位量と力を得、音声等の音響情報を周波数分解し、各触覚ピンを上下に振動させ、正確な振動パターン情報を、指先の皮膚に連続して伝達する技術がある (例えば、特許文献2 参照。)

【0006】

この技術は、圧電材料を  $\text{Pb} (\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$  (PZN) と、 $\text{PbTiO}_3$  (PT) との固溶体単結晶  $\text{Pb} [(\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0.91} \text{Ti}_{0.09}] \text{O}_3$  (PZNT91/9) としており、そのピエゾ効果により音声信号を振動パターンに変換し、振動ピンを介して指先に振動刺激を呈示する。この触覚刺激装置では、上下のピエゾ板間に導電板を挟んで一体化し、一端側から複数状の切り込みを形成し、複数本のピエゾ・バイモルフ・エレメントとし、ピエゾ板或いは導電板のいずれか一方を共通電極とし、他方をセグメント電極とし、回路基盤のピエゾ・バイモルフ・エレメントの先端部に所定長さの金属線を夫々固定した構造を採用している。

【0007】

また、指先に装着される触覚部内に設けられる振動板を圧電単結晶素子である PZNT91/9 とし、圧電材料の中で最大の電気機械結合係数 ( $k_{33} = 92\%$ ) と、高い圧電定数 ( $d_{33} = 1500 \text{ pC/N}$ ) とを得ることにより、低電圧で大きな変位量と力を得、音声等の音響情報を周波数分解し、正確な振動パターン情報を、指先の皮膚感覚に連続して

伝達する聴覚補助装置の触覚部としたものである。しかしこの技術では、横効果圧電性能、特に本発明者らが見いだした巨大横効果圧電性能については全く記述がない。

【特許文献1】特開2003-282986号公報（第2-8頁、図1）

【特許文献2】特開2002-169462号公報（第2-6頁、図1）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、ドメイン制御により横振動モードの電気機械結合係数 $k_{31}$ で70%以上（巨大横効果圧電特性と称する）が得られた $Pb(Z_{n1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 固溶体単結晶（例えば、具体的組成として $Pb[(Z_{n1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O_3$ ；以下PZNT91/09と略す）や $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 固溶体単結晶（以下PMNTと略す）等から成る圧電単結晶板と金属板とを貼り合わせた圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフ素子、あるいはさらに単結晶板と金属板とを繰り返し積層化した素子で、その屈曲振動モードの電気機械結合係数 $k_b$ がそれぞれ50%、60%以上であり、かつ、極めて経時（エージング）特性の良好は圧電デバイスを開発した。

【0009】

従来のこれらと類似の単結晶を利用した圧電デバイスでは、その圧電性能に限界があり、さらに経時による圧電特性の変化（劣化）が大きく、このことが実用化を阻んでいた。本発明は圧電性能を高めた巨大横効果圧電特性を有する単結晶から成る圧電デバイスであって、特に圧電特性の経時劣化の少ない圧電デバイスを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、次の技術手段を講じたことを特徴とする圧電デバイスを提供する。すなわち、本発明は、 $Pb(Z_{n1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 固溶体単結晶（PZNT）又は $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ （PMNT）固溶体単結晶から成る単結晶板を厚み方向及び板面内でモノドメイン化して巨大横効果圧電特性を付与した単結晶板をモノドメインのまま金属板に貼り合わせて構成したことを特徴とする圧電デバイスである。この圧電デバイスは前記単結晶板と金属板とを繰り返し積層した圧電デバイスとしてもよい。

【0011】

なお本発明の上記PZNT又はPMNTは上記特許文献1に記載されているような圧電単結晶材料を含むものである。

【0012】

上記圧電デバイスにおいて、モノドメイン化した前記単結晶板は圧電特性値が分極直後の値を等値のまま保持し、経時劣化を生じない単結晶板を備えている。

【0013】

また本発明では、前記圧電デバイスが圧電ユニモルフであって、その屈曲振動モードの電気機械結合係数 $k_b$ が50%以上である圧電デバイスを提供する。また、前記圧電デバイスが圧電バイモルフであって、その屈曲振動モードの電気機械結合係数 $k_b$ が60%以上の圧電デバイスを提供する。

【0014】

さらに、本発明の圧電デバイスでは、モノドメイン単結晶板の6面をドメイン壁の移動をピニング（阻止）する面とすると好適であり、さらに、単結晶板を貼り合わせる金属板及び接着層をドメイン壁の移動をピニング（阻止）する部材とすることにより、圧電特性の経時劣化を効果的に防止することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明の圧電デバイスは以上のように構成されているので、従来の圧電デバイスに比し、横効果圧電特性が飛躍的に大きく、つまり巨大横効果圧電性能を有し、屈曲振動モード

の電気機械結合係数  $k_b$  を大きな値にすることができ、かつ、これらの圧電特性の経時劣化がないという優れた効果を奏するものである。また、本発明の圧電デバイスはすぐれた圧電特性を有するので、精密機械器具部品、リレー、ポジショナ、モータその他の電気機器、ピックアップ、スピーカ等の音響装置、通信・情報入出力媒体、各種計測装置、又は医療器械器具・補助具等広範な圧電センサ及びアクチュエータ等の産業分野に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【0017】

図3は本発明の実施例の圧電デバイスを構成する圧電単結晶10を示す斜視図である。この圧電単結晶10は、ドメイン制御により、厚み方向に分極11した板状圧電体であって、横振動モードの電気機械結合係数  $k_{31}$  が70%以上を有し、圧電歪定数  $-d_{31}$  が1200 pC/N以上を有するモノドメイン単結晶板である。このような巨大横効果圧電特性は結晶の(100)面のみで得られ、PZNTが菱面体晶をとる80℃以下の分極温度で得られ、モノドメインが得られる十分な分極電界を印加することによって得られる。飽和分極後の誘電特性及び圧電特性の室温での経時変化は(100)面及び(111)面では起らない。

【0018】

図1は実施例の圧電ユニモルフ1を示す斜視図、図2は実施例の圧電バイモルフ2を示す斜視図である。横効果圧電性を利用する本発明の圧電デバイス1、2の代表的なものは、図3に示す厚み方向に分極した板状圧電体(圧電単結晶)10を、図1に示すように、矢印12で示すように分極方向を合わせて、ほぼ同一形状の金属板(シム板)20に接着剤で貼り合わせた圧電ユニモルフ1と、さらに図2に示すように、矢印13で示すように分極方向を合わせて、反対側に圧電体(圧電単結晶)10を貼った圧電バイモルフ2である。

【0019】

これら二つの圧電体10の分極方向12、13の組合せは、それぞれシリーズ型とパラレル型と呼ばれる。図2に示す圧電デバイス2の圧電体10、10の分極方向はシリーズ型である。上下の圧電体10の電極面を測定治具14で挟むことにより、そのユニモルフ又はバイモルフの誘電特性や圧電特性を測定することができる。

【0020】

本発明の圧電デバイス1、2は次のようにして作製することができる。

【0021】

先ず、図3に示すような、例えば、長さ13mm×幅4.0mm×厚さ0.36mmの板状の  $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O_3$  (PZNT91/09) 単結晶10を、分極電界制御により、モノドメイン化を図った。次に、素子インピーダンスの周波数特性を測定し、巨大横効果圧電性( $k_{31}$ が70%以上で $-d_{31}$ が1,200 pC/N以上)の値を確認した。

【0022】

図1、図2に示す金属板(シム板)20として、例えば、長さ15mm×幅4.0mm×厚さ0.10mmの形状からなる42ニッケル合金、及び長さ15mm×幅4.0mm×厚さ0.20mmの形状からなるリン青銅の2種類を使用した。

【0023】

接着剤については、接着固化温度が、例えばPZNT91/09圧電単結晶の場合、80℃以下の1液性又は2液性の2種類の接着剤を用い、その接着状態及び接着時の作業性等をそれぞれ検討した。2液性の接着剤は、主剤と固化剤とからなるものである。圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフの誘電損失及び比誘電率を測定することにより、接着の均一性や接着層の厚さなどの接着剤の接着性及び接着剤が誘電特性に与える効果を明らかにした。圧電バイモルフの試作はシリーズ型で行った。

## 【0024】

比較のために、同一形状で横振動モードの圧電性が大きなPZT系圧電セラミックス ( $k_{31}=37\%/d_{31}=-330\text{ pC/N}$ ) からなる圧電ユニモルフ及び圧電バイモルフも作製した。

## 【0025】

次に、圧電デバイスの振動特性の評価を行った。

## 【0026】

まず、インピーダンスの周波数特性を測定することにより、圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフの屈曲振動モードを含めた振動特性の解析を行った。屈曲振動モードの電気機械結合係数 $k_b$ を算出し、圧電単結晶のもつ巨大横効果が圧電デバイスに生かされたかどうかについて、圧電セラミックスを使用した圧電デバイスと比較しながら評価した。これらの結果を表1に示した。

## 【0027】

【表1】

	No.	材料	状態	$\epsilon_r$	$d_{33}(\text{pC/N})$	$k_b(\%)$	$k_{31}(\%)$
圧電体	A	単結晶	分極後	3670	1960	—	78.1
	B	単結晶	分極後	4205	2345	—	70.8
	C	単結晶	分極後	4160	3010	—	86.2
	D	単結晶	分極後	4409	2800	—	85.6
	a	セラミックス	分極後	5832	705	—	37.3
	b	セラミックス	分極後	5704	742	—	37.0
	c	単結晶	分極後	4250	2426	—	63.0
	d	単結晶	分極後	3895	2135	—	65.5
デバイス	実施例1	A	ユニモルフ	3629	1265	50.8	—
	実施例2	C	ユニモルフ	4320	1360	64.7	—
	比較例1	a	ユニモルフ	5430	670	20.6	—
	比較例2	c	ユニモルフ	4196	1315	40.2	—
	実施例3	A+B	バイモルフ	—	—	60.2	—
	実施例4	C+D	バイモルフ	—	—	69.8	—
	比較例3	a+b	バイモルフ	—	—	31.2	—
	比較例4	c+d	バイモルフ	—	—	45.1	—

## 【0028】

表1中に記載した圧電体A、B、C、Dは本発明の圧電デバイスに用いた圧電単結晶であり、圧電体a、bは比較例の圧電デバイスに用いた圧電セラミックスであり、圧電体c、dは、巨大横効果圧電特性を付与しない圧電単結晶である。これらの圧電体はすべて、長さ13mm×幅4mm×厚さ0.36mmの矩形板状である。また、金属板（シム板）は42ニッケル合金板である。

## 【0029】

圧電体A、B、C、Dは巨大横効果圧電特性を付与する処理を行ったモノドメイン圧電単結晶である。すなわち、横振動モードの電気機械結合係数 $k_{31}$ が70%以上であり、圧



電歪定数 $-d_{31}$ が $1200\text{ pC/N}$ 以上を有する単結晶である。圧電体 a、b は比較例として用いた圧電セラミックスであり、圧電体 c、d は PZNT91/09 の単結晶であるが、巨大横効果圧電特性を付与しなかった圧電単結晶であり、比較例の圧電デバイスに用いたものである。なお表 1 中の  $\epsilon_r$  は誘電率を示すものである。

#### 【0030】

実施例 1 は上記圧電体 A を用いた圧電ユニモルフ、実施例 2 は上記圧電体 C を用いた圧電ユニモルフである。実施例 1、2 の屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  はそれぞれ 50.8% 及び 64.7% となっている。

#### 【0031】

これに対して比較例 1 は上記圧電セラミックスからなる圧電体 a を用いた上記圧電ユニモルフ、比較例 2 は圧電単結晶からなる上記圧電体 c を用いた圧電ユニモルフである。比較例 1、2 の屈曲振動モードの電気機械結合係数  $k_b$  はそれぞれ 20.6% 及び 40.2% であり、非常に小さい値となっている。

#### 【0032】

実施例 3 は上記圧電体 A + 圧電体 B を用いたシリーズ型圧電バイモルフ、実施例 4 は圧電体 C + 圧電体 D を用いたシリーズ型圧電バイモルフである。実施例 3、4 の屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  はそれぞれ 60.2% 及び 69.8% であった。比較例 3 は、圧電セラミックスからなる圧電体 a + 圧電体 b を用いたシリーズ型圧電バイモルフ、比較例 4 は上記単結晶 c + 単結晶 d を用いたシリーズ型圧電バイモルフである。比較例 3、4 では屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  はそれぞれ 31.2% 及び 45.1% となっており、本発明の 60% 以上を達成することはできない。

#### 【0033】

次に、圧電ユニモルフ及び圧電バイモルフの振動特性の評価を行った。

#### 【0034】

まず、素材となる圧電体について説明する。

#### 【0035】

図 4 は PZNT91/09 単結晶自体の横振動モードの電気機械結合係数  $k_{31}$  モードにおける素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線 31 はインピーダンス曲線、曲線 32 は位相曲線である。図 4 に示す単結晶では電気機械結合係数  $k_{31} = 85.6 \sim 86.2\%$  である。図 5 は図 4 に対応する PZT セラミックス自体の素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線 33 はインピーダンス曲線、曲線 34 は位相曲線である。図 5 の PZT セラミックスでは横振動モードの電気機械結合係数  $k_{31} = 37.0\% \sim 37.3\%$  である。

#### 【0036】

図 6 は PZNT91/09 単結晶を使用した実施例の圧電ユニモルフの屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  モードにおける素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線 35 はインピーダンス曲線、曲線 36 は位相曲線である。図 6 の屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  は 64.7% である。図 7 は図 6 に対応する PZT セラミックスを使用した比較例の圧電ユニモルフのインピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線 37 はインピーダンス曲線、曲線 38 は位相曲線である。図 7 の PZT セラミックスを使用した圧電ユニモルフの屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  は 20.6% である。

#### 【0037】

図 8 は PZNT91/09 単結晶を使用した圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  モードにおける素子インピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線 39 はインピーダンス曲線、曲線 40 は位相曲線である。図 8 に示す PZNT91/09 を用いた圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数は、 $k_b = 69.8\%$  である。図 9 は図 8 に対応する PZT セラミックスを使用した比較例の圧電バイモルフのインピーダンスの周波数特性を示すものである。曲線 41 はインピーダンス曲線、曲線 42 は位相曲線である。図 9 の PZT セラミックスを使用した比較例の圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b = 31.2\%$  である。

## 【0038】

以上から明らかなように、横振動モードの電気機械結合係数  $k_{31}$  が 70% 以上で圧電歪定数  $-d_{31}$  が  $1200 \text{ pC/N}$  以上である、すなわち、巨大横効果圧電性能を有する PZNT91/09 又は PMNT からなる圧電単結晶を用いた本発明の圧電ユニモルフ又は圧電バイモルフは、横振動特性が従来に比べ極めて優れている。さらに、本発明の圧電デバイスはインピーダンス応答の山谷比（反共振抵抗値÷共振抵抗値）が PZT セラミックスを用いた圧電デバイスに比べ 3 桁大きく、優れた圧電性を示すことが明らかである。

## 【0039】

次に、本発明の圧電デバイスの経時特性の評価結果について説明する。室温下での圧電デバイスの経時による屈曲振動モードの電気機械結合係数  $k_b$  の変動を明らかにした。図 10 はこれを示すもので、横軸に時間 (hr) (対数目盛で表示) をとり、縦軸に屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  の値をとり、その値が時間の経過と共に変化する状況を示したグラフである。

## 【0040】

曲線 51 はモノドメイン圧電単結晶 (PZNT91/09) を用いた上記実施例 4 の圧電バイモルフの経時変化曲線である。圧電単結晶板は長さ 13 mm×幅 4 mm×厚さ 0.36 mm のモノドメイン化した巨大横効果圧電性が得られたもので、 $k_{31}$  が 70% 以上、 $k_{33}$  が 95%、 $d_{33}$  が  $2500 \text{ pC/N}$  以上の PZNT91/09 である。単結晶板面内（長さ 13 mm×幅 4 mm）でモノドメイン化した圧電バイモルフでは、当初の屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  の値 70% は、約 1 年経過後も全く劣化することなく、70% を保持している。なお、この時のシム材にはリン青銅板を使用した。

## 【0041】

これに対して、曲線 52 は、比較例の単結晶板面内（長さ 13 mm×幅 4 mm）でマルチドメイン化した圧電単結晶を用いた圧電バイモルフの経時変化曲線である。このマルチドメイン圧電単結晶は、 $k_{31}$  が 66%、 $k_{33}$  が 92%、 $d_{33}$  が  $2426 \text{ pC/N}$  の PZNT91/09 である。当初の屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  の値 45% は、時間の経過と共にその値が劣化し、1 年後には 29% まで低下し約 2/3 になった。

## 【0042】

曲線 53 は PZT セラミックスを用いた比較例の圧電バイモルフの屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  の経時変化を示すものである。当初から屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  の値が 32% と低く、1 年後もほとんど変化していない。PZT セラミックスは結晶粒径が 2~5  $\mu\text{m}$  で、分極後のドメイン壁の移動が結晶粒界でピンングされてドメイン構造は分極直後の値にはほぼ固定されてる。従って、殆ど経時変化しないのである。

## 【0043】

上記マルチドメイン圧電単結晶を用いた圧電バイモルフの経時変化曲線 52 は、当初の屈曲振動の電気機械結合係数  $k_b$  の値は 45% であったが、時間の経過と共にその値が劣化し、1 年後には、PZT セラミックスを用いた圧電バイモルフの経時変化曲線 53 と同等となった。これはマルチドメイン圧電単結晶では容易にドメイン壁の移動が起こり、経時と共に安定なマルチドメイン単結晶に変化するためである。

## 【0044】

次に、接着等が単結晶強誘電体ドメインに与える影響の評価について、そのドメインを直接観察することにより明らかにした。すなわち、ドメインを透過型偏光実体顕微鏡で直接観察することによってその挙動を調べ、安定してモノドメイン化が実現できる条件を見出した。接着等が単結晶強誘電体ドメインに与える影響の評価結果について説明すると次の通りである。巨大  $k_{31}$  をもつモノドメイン PZNT 単結晶は金属板（シム板）との接着後、

(i) 単結晶と金属板、すなわちシム板との接触界面に生じる応力がモノドメインに与える影響、

(ii) 単結晶とシム板との熱膨張係数の違いにより発生する応力がモノドメインに与える影響

等が原因となってそのユニモルフ及びバイモルフ特性を変化させる可能性があった。従来のPZTセラミックスでは、外部からそのドメイン配向へ与える応力の影響は、 $2\sim 5\mu\text{m}$ からなる結晶粒子内に留まっていた。一方、単結晶では結晶粒界がないので、ドメイン壁の移動（変化）をピニング（阻止）することができず、外部からの応力の影響が単結晶板全体に及ぶ。この場合、圧電デバイス特性が大きく変化することが予想される。

#### 【0045】

従って、モノドメインに影響を与えない接着剤材質の選定や接着方法の検討が重要となる。さらに、単結晶やシム板表面の表面粗さ等について、接触界面での応力発生の有無の観点から、その最適条件を見出す必要があった。

#### 【0046】

また、接着剤の材質や接着方法が、経時特性上での誘電・圧電特性の信頼性に与える影響についても、圧電デバイスの実用化の見地から検討を行った。以下、特に強誘電体ドメインに大きな影響を与えた接着剤について説明する。

#### 【0047】

厚み方向に分極処理済みの $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}]\text{O}_3$  (PZNT95.5/4.5) 単結晶板（長さ13mm×幅4mm×厚さ0.36mm）と前述のシム材と同一形状のスライドガラス板（厚さ0.10mm）を、それぞれ、常温固化2液性エポキシ樹脂及び常温固化1液性シアノアクリレート材の二種類の接着材で貼り合わせ、圧電ユニモルフを作製した。得られたユニモルフ板面（長さ13mm×幅4mm）を透過型偏光実体顕微鏡でクロスニコル（直交偏光）下で観察し、強誘電体ドメインの数が接着によりどのように変化するかを調べた。

#### 【0048】

表2は、巨大圧電性能（ $k_{31}=86.0\%$ ）を有するモノドメインPZNT95.5/4.5単結晶板（実施例5）と、従来例である $k_{31}=64.0\%$ をもつマルチドメインPZNT95.5/4.5単結晶板（比較例5）に関して、接着前後で単結晶板内（長さ13mm×幅4mm）におけるドメイン数（個数）を示したものである。

#### 【0049】

表2より、巨大圧電性能をもつ実施例5の単結晶板では、接着前後および接着材質によらずドメイン数は変化せず、モノドメインが保持されていることが明らかとなった。一方、比較例5のマルチドメイン単結晶板ではドメイン数が接着前後で1.5～2倍に増え、接着材質にも依存することが分かった。強誘電体ドメイン数の変化は横振動モードの電気機械結合係数 $k_{31}$ の値に直接影響し、そのドメイン数の増加は横振動モードに関する分極の減少に対応するものと考えられた。

#### 【0050】

さらに、モノドメイン単結晶板を透過偏光で詳細に観察した結果、単結晶板の6面付近や、シム材及び接着層付近に、応力が集中している様子が観測された。すなわち、この応力集中がモノドメインを保つ原動力であり、単結晶板の6面やシム材及び接着層がドメイン壁の発生（マルチドメイン化）をピニング（阻止）するものと考えられた。

#### 【0051】

一方、マルチドメイン単結晶板では、単結晶板内に既に存在するドメイン壁がシム材との接着によって発生した応力を緩和するため移動し、より安定なドメイン状態に変化するものと考えられた。さらに、デバイス化に伴って発生する応力とドメイン壁の移動との現象を通して、マルチドメイン単結晶板を使用した圧電デバイスの圧電性能の経時劣化も説明することができる。

#### 【0052】

【表 2】

	強誘電体ドメイン数(長さ 13mm×幅 4mm)			
	エポキシ樹脂 (2 液性)		シアクリレート材 (1 液性)	
	接着前	接着後	接着前	接着後
実施例 5 ( $k_{31}=86.0\%$ )	1 個 (モノドメイン)	1 個 (モノドメイン)	1 個 (モノドメイン)	1 個 (モノドメイン)
比較例 5 ( $k_{31}=64.0\%$ )	8 個 (マルチドメイン)	13 個 (マルチドメイン)	11 個 (マルチドメイン)	20 個 (マルチドメイン)

## 【図面の簡単な説明】

【0053】

- 【図 1】 実施例の圧電デバイスの斜視図である。  
 【図 2】 実施例の圧電デバイスの斜視図である。  
 【図 3】 実施例に用いた単結晶板の斜視図である。  
 【図 4】 実施例に用いた単結晶板の周波数特性を示すグラフである。  
 【図 5】 比較例のセラミックスの周波数特性を示すグラフである。  
 【図 6】 実施例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。  
 【図 7】 比較例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。  
 【図 8】 実施例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。  
 【図 9】 比較例の圧電デバイスの周波数特性を示すグラフである。  
 【図 10】 バイモルフの特性の経時変化を示すグラフである。

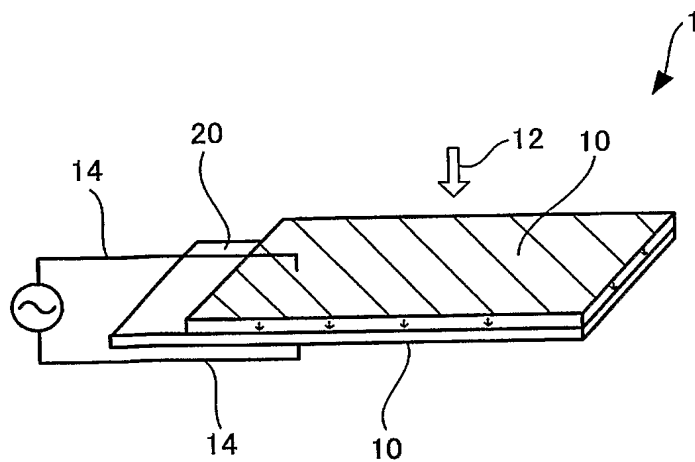
## 【符号の説明】

【0054】

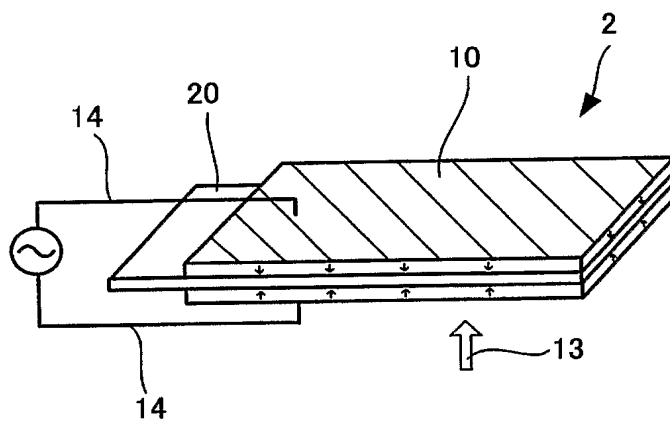
- 1、2 圧電デバイス  
 10 圧電体 (圧電単結晶)  
 11 分極方向  
 12、13 分極方向 (矢印)  
 14 測定治具  
 20 金属板 (シム板)  
 31、33、35、37、39、41 インピーダンス曲線  
 32、34、36、38、40、42 位相曲線  
 51、52、53 経時変化曲線

【書類名】 図面

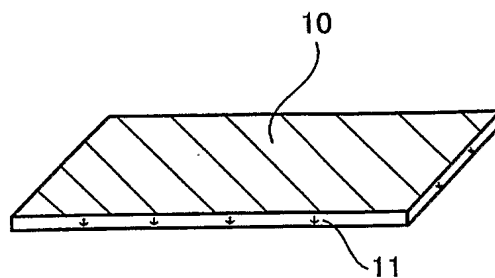
【図 1】



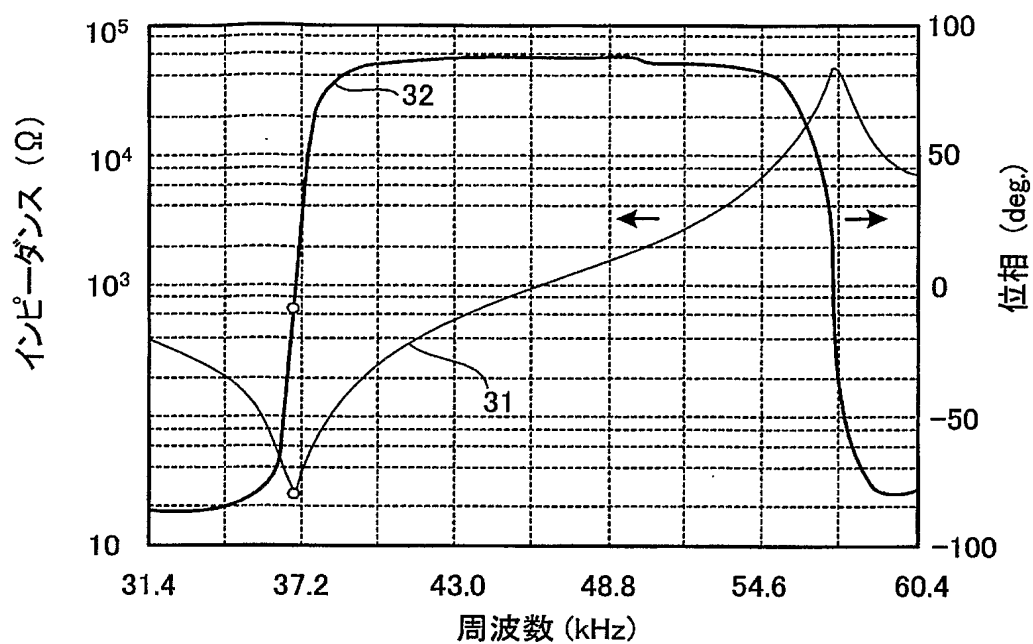
【図 2】



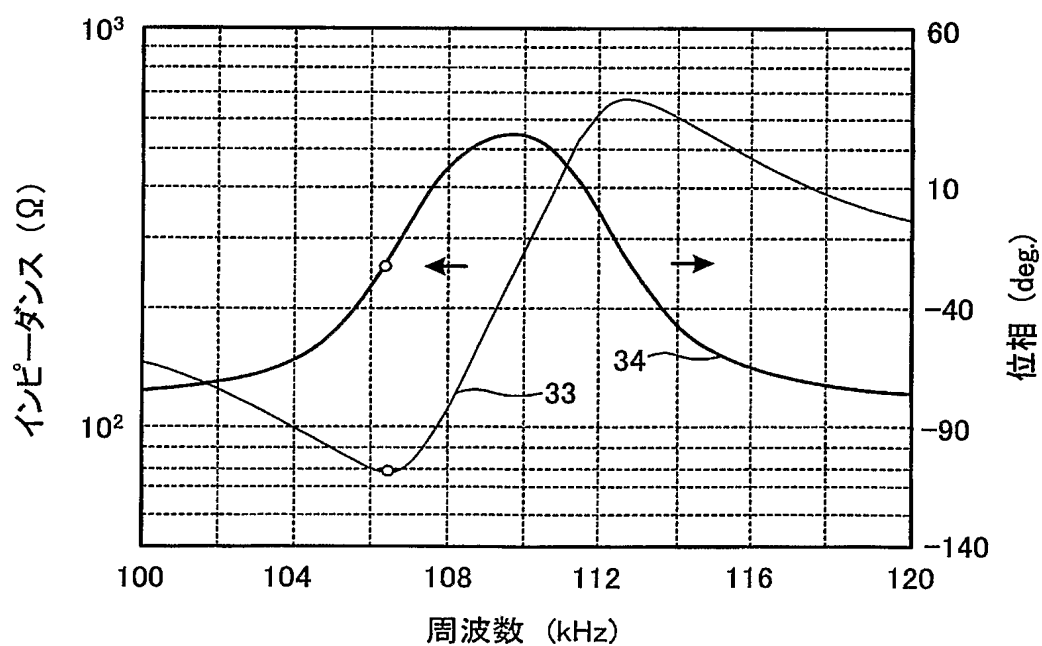
【図 3】



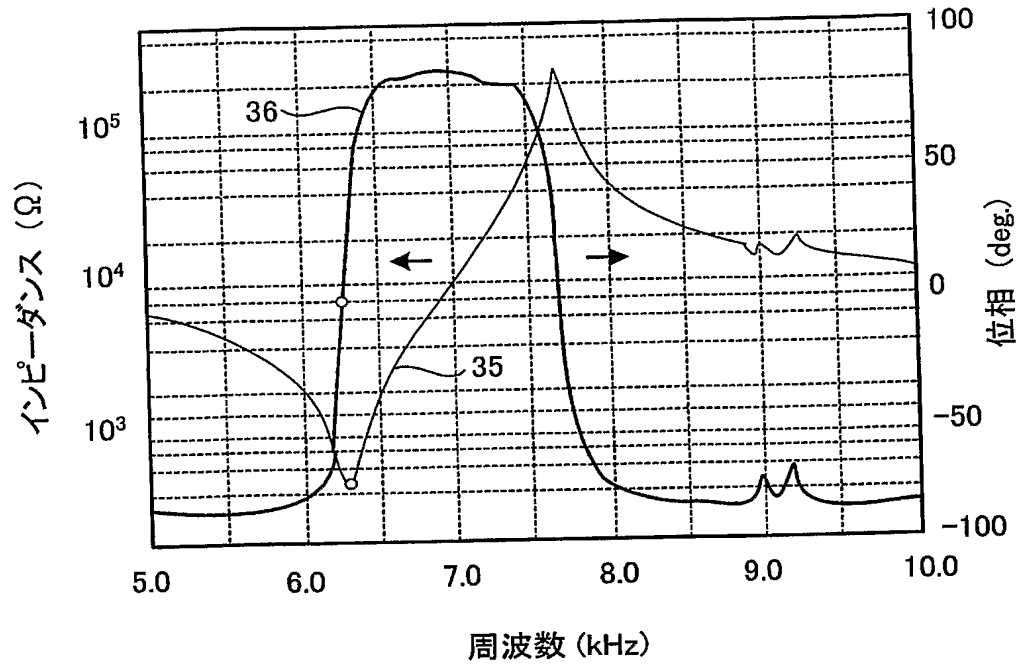
【図 4】



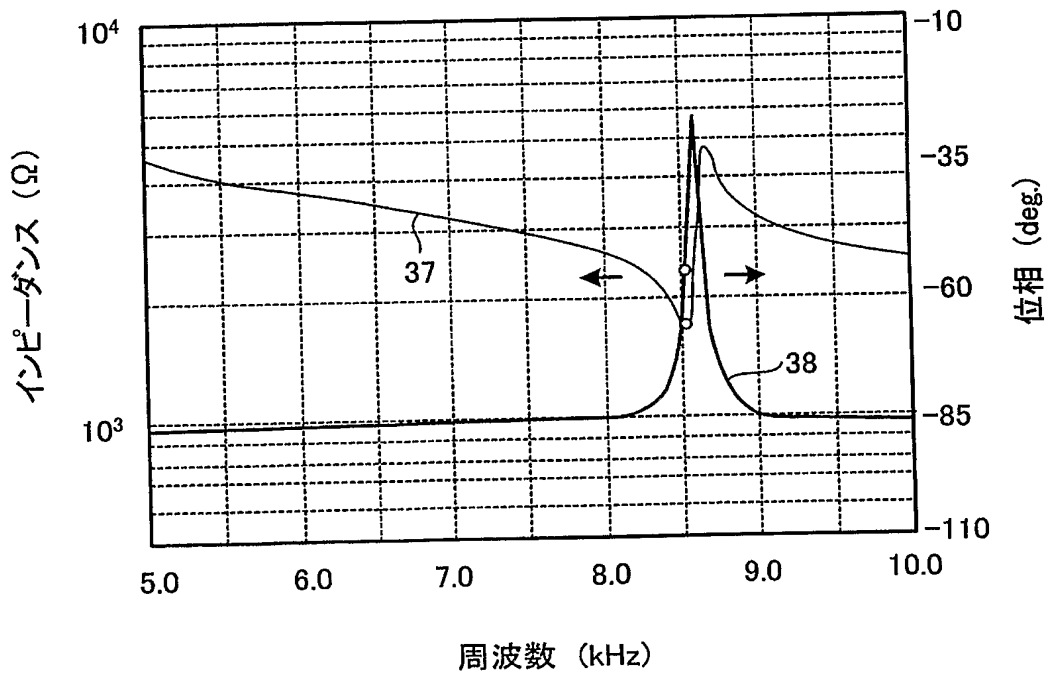
【図 5】



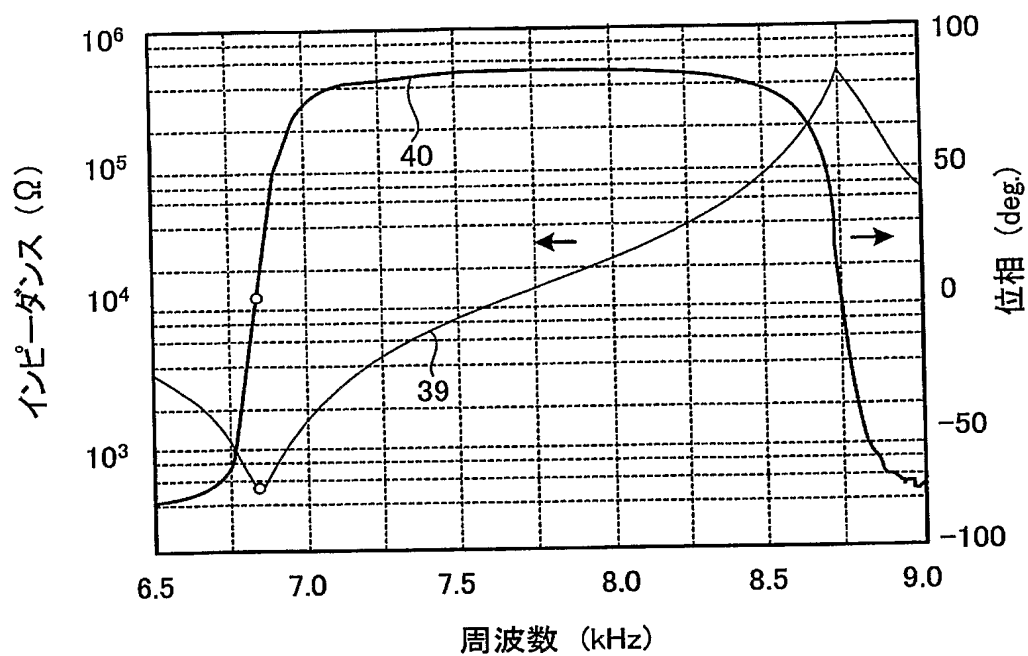
【図 6】



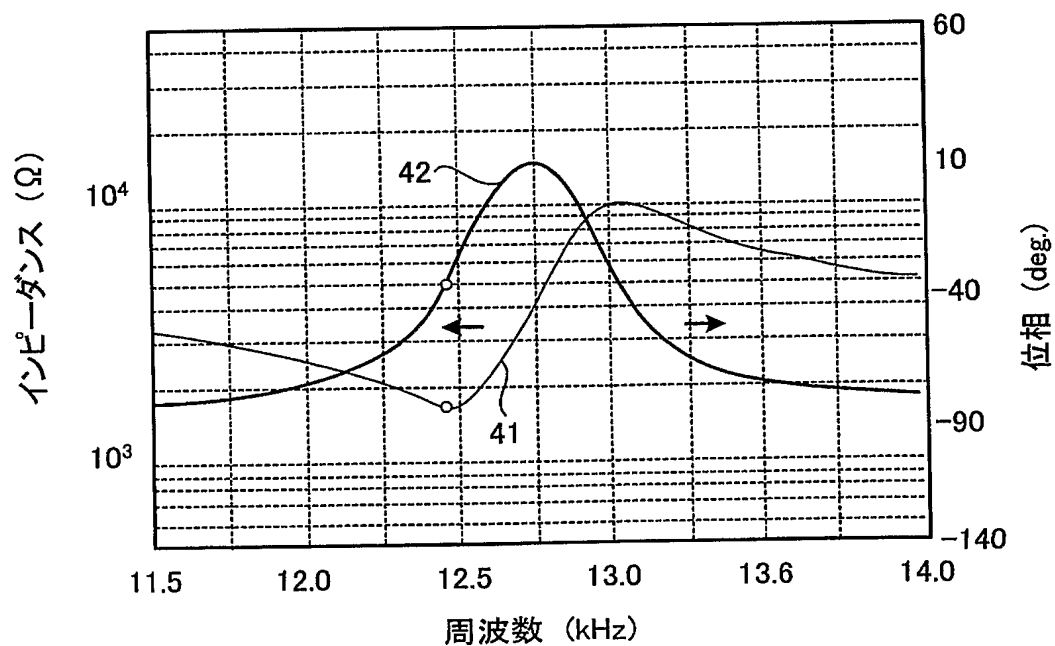
【図 7】



【図 8】

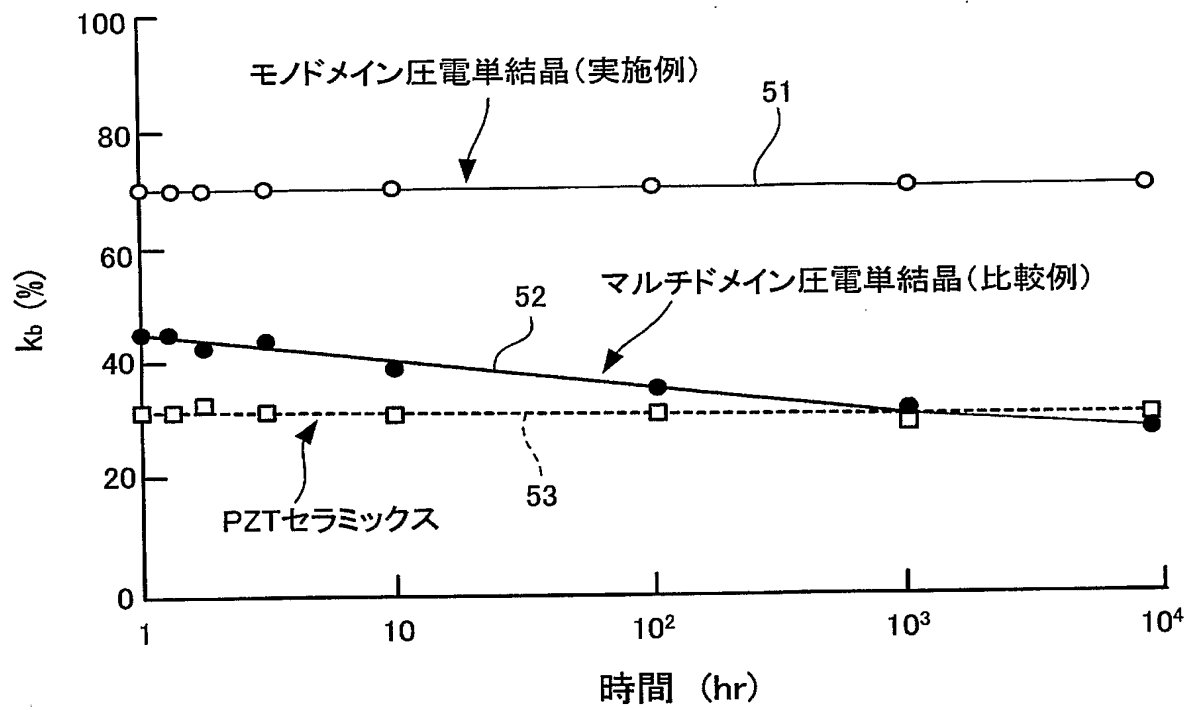


【図 9】





【図 10】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 横振動モードの電気機械結合係数  $k_{31}$  が 7 0 % 以上の巨大横坑か圧電性能を有する圧電単結晶と金属板を貼り合わせたユニモルフ（又はバイモルフ）素子で屈曲振動モードの電気機械結合係数  $k_b$  がそれぞれ 6 0 %（又は 6 5 %）以上であり、極めて経時特性の良好な圧電デバイスを提供する。

【解決手段】 P Z N T 又は P M N T の板状単結晶 1 0 を厚み方向及び板面内でモノドメイン化して巨大横効果圧電特性を付与すると共に、経時劣化しない単結晶 1 0 をモノドメインのまま金属板（シム板） 2 0 に貼り合わせ、ユニモルフ 1（又はバイモルフ）を製造する。

## 【選択図】

図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-433017
受付番号	50302146472
書類名	特許願
担当官	植田 晴穂 6992
作成日	平成 16 年 1 月 27 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

## 【識別番号】

502105166

## 【住所又は居所】

静岡県袋井市豊沢 2200 番地の 2 静岡理工科大学内

## 【氏名又は名称】

小川 敏夫

## 【特許出願人】

## 【識別番号】

000154196

## 【住所又は居所】

静岡県富士宮市山宮 2320-11

## 【氏名又は名称】

株式会社富士セラミックス

## 【特許出願人】

## 【識別番号】

000200301

## 【住所又は居所】

東京都台東区蔵前 2 丁目 17 番 4 号

## 【氏名又は名称】

川鉄鉱業株式会社

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

100079175

## 【住所又は居所】

東京都港区西新橋三丁目 3 番 3 号 ペリカンビル  
4 階 小杉・山田国際特許事務所

## 【氏名又は名称】

小杉 佳男

## 【選任した代理人】

## 【識別番号】

100094330

## 【住所又は居所】

東京都港区西新橋三丁目 3 番 3 号 ペリカンビル  
4 階 小杉・山田国際特許事務所

## 【氏名又は名称】

山田 正紀

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成16年 1月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003-433017  
【補正をする者】  
    【識別番号】 502105166  
    【氏名又は名称】 小川 敏夫  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000200301  
    【氏名又は名称】 川鉄鉱業株式会社  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000154196  
    【氏名又は名称】 株式会社富士セラミックス  
【代理人】  
    【識別番号】 100079175  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小杉 佳男  
【手続補正1】  
    【補正対象書類名】 特許願  
    【補正対象項目名】 特許出願人  
    【補正方法】 変更  
    【補正の内容】  
        【特許出願人】  
        【識別番号】 502105166  
        【氏名又は名称】 小川 敏夫  
        【特許出願人】  
        【識別番号】 000200301  
        【氏名又は名称】 川鉄鉱業株式会社  
        【特許出願人】  
        【識別番号】 000154196  
        【氏名又は名称】 株式会社富士セラミックス  
【その他】 誤記の理由は、願書に記載した特許出願人のうち株式会社富士セラミックスの氏名又は名称「株式会社富士セラミックス」を、「富士セラミックス株式会社」と誤記したものであり、本手続補正書によって特許出願人の氏名又は名称を訂正致します。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-433017
受付番号	50400030965
書類名	手続補正書
担当官	植田 晴穂 6992
作成日	平成16年 2月13日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

502105166

## 【住所又は居所】

静岡県袋井市豊沢2200番地の2 静岡理工科  
大学内

## 【氏名又は名称】

小川 敏夫

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

000200301

## 【住所又は居所】

東京都台東区蔵前2丁目17番4号

## 【氏名又は名称】

川鉄鉱業株式会社

## 【補正をする者】

## 【識別番号】

000154196

## 【住所又は居所】

静岡県富士宮市山宮2320-11

## 【氏名又は名称】

株式会社富士セラミックス

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

100079175

## 【住所又は居所】

東京都港区西新橋三丁目3番3号 ペリカンビル  
4階 小杉・山田国際特許事務所

## 【氏名又は名称】

小杉 佳男

特願 2 0 0 3 - 4 3 3 0 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 2 1 0 5 1 6 6 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

静岡県袋井市豊沢 2 2 0 0 番地の 2 静岡理工科大学内

氏 名

小川 敏夫

特願 2 0 0 3 - 4 3 3 0 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 0 0 3 0 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 8 年 1 2 月 2 5 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都台東区蔵前 2 丁目 1 7 番 4 号  
氏 名 川鉄鉱業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 8 月 1 8 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号  
氏 名 J F E ミネラル株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 3 3 0 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 4 1 9 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

静岡県富士宮市山宮 2 3 2 0 - 1 1

氏 名

株式会社富士セラミックス